

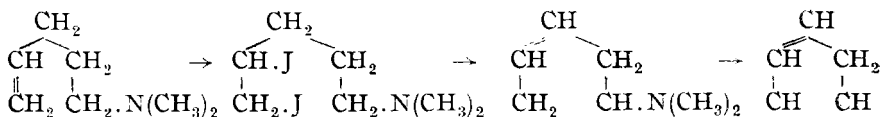
ebenso ist vielleicht darin der Grund für die Bildung kleiner Mengen Campher-säure aus der Isocampholsäure nach Rupe und Briellmann zu finden. Schwieriger ist die Umwandlung der Campholsäure in die Iso-Säure mit Ätzkali bei höherer Temperatur zu erklären: die Reaktion findet indessen unter so extremen Bedingungen statt, daß ihr keine sehr große Beweiskraft für Konstitutionsfragen zuzuschreiben ist.

167. Julius v. Braun und Wilhelm Teuffert: Über das Pirylen.

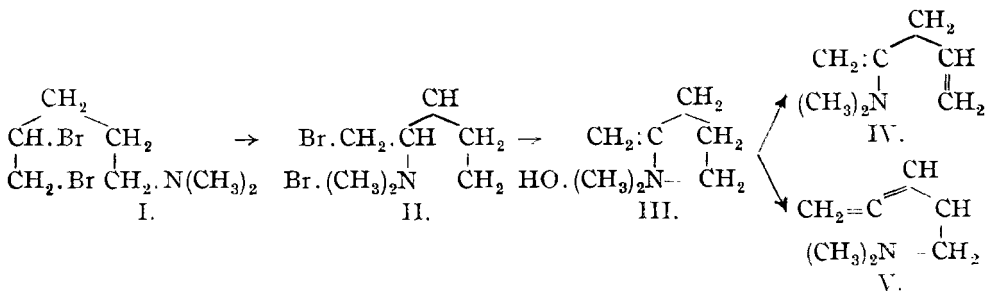
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. April 1928.)

Unter den Produkten, welche das Piperidin bei den mannigfachen, mit seinen Ringsprengungen verbundenen Operationen liefert, harrt noch eines, das sog. Pirylen, einer Aufklärung. Im Jahre 1888 zeigte Ladenburg¹⁾, daß das bei der Hofmannschen Aufspaltung des Piperidins entstehende sog. Dimethyl-piperidin, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_3.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, nachdem es an der Doppelbindung Jod aufgenommen hat, bei der Behandlung mit Silberoxyd in eine tertiäre Base $\text{C}_5\text{H}_7.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, das sog. Dimethyl-piperidein, übergeht, deren Jodmethylat sich mit Alkali unter Bildung von Trimethylamin und einem Kohlenwasserstoff C_5H_6 , dem sog. Pirylen, spaltet. Ladenburg versuchte, die Reaktionen durch die Formeln:



zu interpretieren. Nachdem aber durch die späteren Versuche von Merling²⁾, Roser³⁾ und namentlich Willstätter⁴⁾ gezeigt worden war, daß das primäre Produkt der Anlagerung von Jod bzw. Brom an Dimethyl-piperidin (I) sich zunächst intramolekular unter Bildung eines Pyrrolidin-Derivates II alkyliert, und daß dieses mit Alkali bzw. Silberoxyd zuerst in die ungesättigte, cyclische, quartäre Base III übergeht, aus der sich erst bei der Destillation Dimethyl-piperidein bildet, ergaben sich für dieses zwei ganz andere Formulierungs-Möglichkeiten (IV und V):



1) A. **247**, 1 [1888].

2) B. **17**, 2139 [1884], **19**, 2628 [1886].

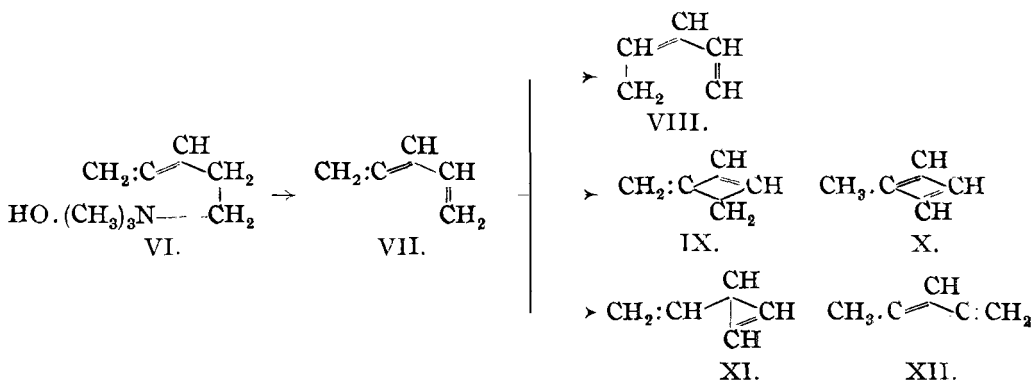
3) B. **19**, 1601 [1886].

4) B. **33**, 365 [1900].

Willstätter, dem es gelang, die Salze von III zu fassen, nahm die Ringöffnung nach IV als selbstverständlich an, ohne die nach V verlaufende in Betracht zu ziehen; ebensowenig versuchte er, für das Endglied der ganzen Reihe von Umformungen, das Pirylen, das außerhalb des von ihm bearbeiteten Fragen-Komplexes lag, eine Formel aufzustellen.

Im Zusammenhang mit anderen, auf dem Gebiete der Hofmannschen Ringsprengung liegenden Versuchen, über die wir später berichten werden, haben wir es unternommen, die Verhältnisse bezüglich des Dimethylpiperideins und Pirylen zu klären. Wir fingen mit der Untersuchung der Base III und der ihr entsprechenden Salze an und konnten hier die Angaben von Willstätter bis auf einen Punkt bestätigen: die von Willstätter beobachtete Umwandlung des Jodids von III in ein isomeres Salz unter dem Einfluß von Zinn und Salzsäure konnten wir nicht reproduzieren. Die gegen naszierenden Wasserstoff durchaus widerstandsfähige Doppelbindung in den Salzen von III läßt sich übrigens auf katalytischem Wege außerordentlich leicht absättigen.

Die katalytische Hydrierung gab uns auch die Möglichkeit, zwischen den Formeln IV und V für das Dimethylpiperidein eine Entscheidung zu treffen: die Formel V erweist sich als die richtige, denn die Base geht unter Aufnahme von 4 H in einheitliches *n*-Amyl-dimethylamin $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ über, und damit stimmt auch ihre Lichtbrechung, die für das Vorhandensein zweier kumulierter Doppelbindungen spricht. Für das Pirylen würde sich daraus Formel VII als die nächstliegende ableiten; das trifft indessen nicht zu: der Kohlenwasserstoff enthält, wie die Aufnahme von Wasserstoff zeigt, nur zwei und nicht drei Doppelbindungen, wird also aus VII durch eine sekundäre, mit Ringschluß verbundene Veränderung gebildet:

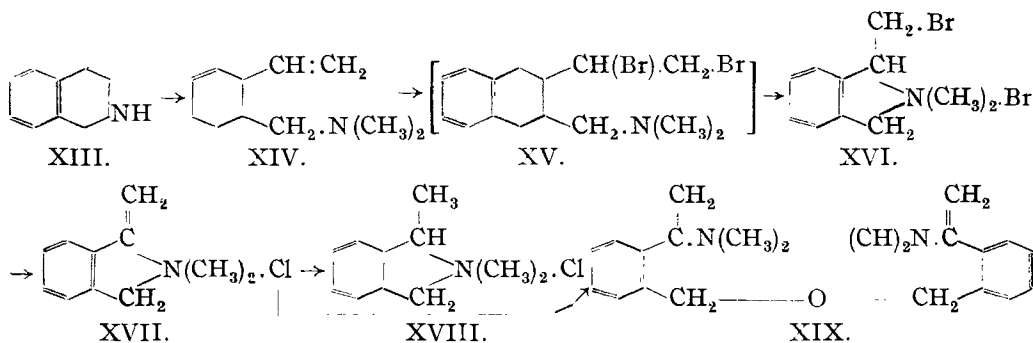


Diese kann, je nachdem ein Fünf-, ein Vier- oder ein Dreiring zustande kommt, zu einem der Stoffe VIII bis XII führen. Die Formel VIII des Cyclopentadiens, die seinerzeit Ladenburg, von einer falschen Vorstellung über die Natur des Dimethylpiperideins ausgehend, für das Pirylen gewählt hatte, kommt nicht in Betracht, da das inzwischen entdeckte Cyclopentadien vom Pirylen völlig verschieden ist. Die Formel X eines methylierten Cyclobutadiens erscheint uns unwahrscheinlich in Anbetracht der Feststellung von Willstätter und Waser⁵⁾, daß das Cyclobutadien unbeständig ist

⁵⁾ B. 38, 1992 [1905].

und sich bei höherer Temperatur in Acetylen spaltet. Auch ist die von uns gefundene Molekularrefraktion etwas höher, als sie sich für X berechnet. Sie übertrifft auch die für XI berechnete, stimmt aber gut für IX und XII, von denen wir rein gefühlsmäßig der Vierring-Formel den Vorzug geben möchten, da der Übergang von VII zu IX ein einfacher ist: durch Abbau ließ sich leider eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht herbeiführen, da als Oxydationsprodukte des Pirylenes nur Essigsäure und Oxalsäure gefaßt werden konnten, die gleich gut aus IX wie aus XII entstehen müssen.

Der Weg, der vom Piperidin zum Dimethyl-piperidein und Pirylen führt, wird sich zweifellos auch bei vielen *C*-alkylierten Piperidinen ohne wesentliche Abweichungen zurücklegen lassen; welche Abweichungen eintreten, wenn das zum Stickstoff β - und γ -ständige C-Atom im Dimethyl-piperidin blockiert sind, haben wir im Anschluß an die Piperidin-Versuche am Beispiel des Tetrahydro-isochinolins (XIII) zu ermitteln versucht. Wir stellten dabei fest, daß in den ersten Phasen die Umwandlungen denen des Piperidins konform gehen:



Über das *o*-Vinylbenzyl-dimethyl-amin (XIV) erhält man ein quartäres gebromtes Bromid (XVI), das sich glatt in ein Methylenprodukt (XVII) verwandeln läßt; die Struktur dieses letzteren, also auch des Bromids XVI, folgt aus der Hydrierung zum bekannten Salz XVIII. Wird nun XVII mit Alkali ähnlich wie III abgebaut, so resultiert im wesentlichen ein hochmolekulares Diamin, dem aus im Versuchsteil mitgeteilten Gründen die Formel XIX einer Ätherbase zukommt, und das sich wohl durch sekundären Wasser-Austritt aus primär gebildetem Alkamin bildet. Bei aller durch die strukturellen Verhältnisse gegenüber III bedingten Verschiedenheit des Reaktionsverlaufs haben wir für beide Fälle ein charakteristisches gemeinsames Merkmal zu verzeichnen: die Abneigung gegen die Bildung einer endständigen Acetylengruppe, die — obwohl dies rein formal zu erwarten wäre — sich weder bei der Spaltung von III, noch von XVII in nachweisbarem Umfang bildet.

Beschreibung der Versuche.

Salze des α -Methylen-*N*-dimethyl-pyrrolidiniumhydroxyds (III).

Der Beschreibung des von Willstätter genau charakterisierten Jodids haben wir nichts hinzuzufügen. Das Chlorid erhielten wir durch Behandlung

des α -Brommethyl-*N*-dimethyl-pyrrolidiniumbromids mit Ag_2O , genaues Neutralisieren der erhaltenen wäßrigen Lösung von III mit Salzsäure und Eindampfen. Der sirupöse Rückstand erstarrt zu einer durch Spuren von Silber dunkel gefärbten Masse und wird nach nochmaligem Lösen in Wasser, Schütteln mit Tierkohle und Eindunsten farblos. Nach dem Trocknen bei 100° schmilzt das sehr hygroskopische Salz bei 217° .

0.1897 g Subst.: 0.3966 g CO_2 , 0.1667 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCl}$. Ber. C 56.95, H 9.49. Gef. C 57.03, H 9.83.

Für das daraus dargestellte Platinsalz konnten wir die Angaben Willstätters (Zers.-Pkt. 210°) voll und ganz bestätigen, beim Goldsalz fanden wir aber — auch bei wiederholter Darstellung — eine nicht unwesentliche Abweichung im Schmp.: wir stellten ihn fest bei 265° (und nicht bei 226°); Löslichkeit und Aussehen des Salzes entsprechen im übrigen der Beschreibung von Willstätter.

In Gegenwart von kolloidalem Palladium oder von nach Rupe⁶⁾ dargestelltem Nickel nimmt das Chlorid in wäßriger Lösung sehr leicht zwei Atome H auf: die vom Katalysator befreite Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen das α -Methyl-*N*-dimethyl-pyrrolidiniumchlorid als feste, farblose Masse. Das Salz schmilzt bis 280° nicht und ist weniger hygroskopisch als die ungesättigte Ausgangsverbindung.

0.1277 g Subst.: 0.2619 g CO_2 , 0.1251 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl}$. Ber. C 56.00, H 10.67. Gef. C 55.95, H 10.96.

Es wurde zur Identifizierung in das bereits bekannte Goldsalz (Schmp. 291°) übergeführt.

Die Behandlung des α -Methylen-*N*-dimethyl-pyrrolidiniumjodids mit Zinn und Salzsäure führten wir genau nach Willstätters Angaben durch: nach 20-stdg. Kochen wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen, mit konz. Alkali versetzt, der Niederschlag getrocknet und mit Alkohol ausgezogen; der nach dem Verdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle gereinigt und wieder eingedampft; er hinterließ reines Ausgangsjodid vom Schmp. 196° . Ein Teil wurde zum Überfluß mit Chlorsilber behandelt; aus der Chlorid-Lösung wurde ein Gold- und ein Platinsalz erhalten, die sich mit den Derivaten der Ausgangs-Methylenverbindung völlig identisch erwiesen.

Genau so unangreifbar durch Zinn und Salzsäure wie das Jodid erwies sich das Chlorid, bei dem wir in ganz entsprechender Weise verfahren. Worauf die abweichenden Resultate Willstätters zurückzuführen sind, vermögen wir nicht zu sagen: da er als Schmp. des nach der Zinn-Salzsäure-Behandlung erhaltenen Goldverbindung 256° , eine Temperatur, die nahe dem von uns gefundenen Schmp. liegt, angibt, so könnte vielleicht angenommen werden, daß nur der für das Goldsalz des Ausgangsstoffes angegebene Schmp. (226°) auf einem Versehen beruhe, im übrigen aber Zinn und Salzsäure sein Präparat ebensowenig wie das bei uns der Fall war, angegriffen haben; dem steht aber entgegen, daß sein bei der Reaktion gewonnenes Jodid als in Alkohol leichter löslich und vor allem wesentlich höher schmelzend (bei 232°) beschrieben wird. Die Sachlage bleibt also bis auf weiteres unklar.

N-Dimethyl-piperidein (V).

Die Darstellung des Dimethyl-piperideins aus dem α -Methylen-*N*-dimethyl-pyrrolidiniumchlorid durch Destillation mit Alkali nach der Vorschrift von Ladenburg (l. c.) verläuft sehr glatt: verwendet man 2 Mol. KOH, so erhält man ein Destillat, das nach dem Trocknen nur einen kleinen Vorlauf von 90 — 132° liefert. Die Hauptmenge (71% d. Th.)

⁶⁾ Helv. chim. Acta **2**, 205 [1919].

geht, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, bis 142° über und verflüchtigt sich bei nochmaligem Rektifizieren im wesentlichen zwischen 136° und 138°.

Für die Base, deren Reinheit wir durch Analysen kontrolliert haben, konnten wir folgende Daten ermitteln:

$d_4^{19} = 0.7979$; $n_D^{19} = 1.4635$; Mol.-Refr. gef. 38.36. Ber. für $C_7H_{13}N$ $\left| \frac{2}{2} \right.$ mit 2 kumulierten Doppelbindungen 38.43. Ber. für $C_7H_{13}N$ $\left| \frac{2}{2} \right.$ ohne kumulierte Doppelbindungen 37.53.

Das Chlorhydrat ist ölig, ebenso — in Übereinstimmung mit Willstätters Angabe — das Platinsalz; das Goldsalz dagegen erhielten wir im Gegensatz zu Willstätter nicht als Öl, sondern als flockigen, gelben Niederschlag, der allerdings keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte, sondern beim Erwärmen allmählich weich und dann flüssig wurde ($C_7H_{14}NCl_4Au$. Ber. Au 43.73. Gef. Au 43.94). Das bereits von Ladenburg erwähnte Jodmethylat läßt sich zwar, wie angegeben, aus Wasser umkrystallisieren, aber nur mit großen Verlusten; der nicht in der Kälte auskrystallisierende, beim Eindunsten herauskommende Teil ist weitgehend zersetzt. Der Schmp. des Jodmethylats ($C_8H_{16}NJ$. Ber. J 50.20. Gef. J 50.38) liegt bei 257°; die durch Schütteln mit Chlorsilber hergestellte Lösung des Chlormethylats scheidet dieses letztere erst nach starkem Konzentrieren, dann aber in nicht mehr reiner Form ab. Auch das zugehörige Gold- und Platinsalz krystallisieren schlecht und waren nicht rein zu fassen.

Durch kurzes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird das Dimethyl-piperidein kaum verändert; insbesondere konnten wir weder die Bildung von Dimethylamin, noch von einem Stoff mit Keton-Charakter wahrnehmen, deren Bildung nach den Beobachtungen mit dem einen von uns über das *N*-Methyl-*N*-vinyl-anilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH:CH_2^7$, und von K. H. Meyer über das *N*-Dimethyl-vinyl-amin, $(CH_3)_2N \cdot CH:CH_2^8$, in Anbetracht der leichten hydrolytischen Spaltung der N—C-Bindung in der Gruppe $>N-\overset{|}{C}=CH_2$ wohl zu erwarten gewesen wäre, wenn dem Dimethyl-piperidein die Formel IV zukäme. Daß ihm in Wirklichkeit die Formel V zukommt, ergibt sich aus dem Verhalten bei der Wasserstoff-Aufnahme. In schwach salzsaurer Lösung, in Gegenwart einer Spur Palladium, verschluckt das Dimethyl-piperidein begierig 4 Atome H. Das in der üblichen Weise isolierte Reduktionsprodukt zeigte den Sdp. 123° des α -Dimethylamino-*n*-pentans⁹), war analysenrein:

0.1194 g Sbst.: 0.3187 g CO_2 , 0.1612 g H_2O .

$C_7H_{17}N$. Ber. C 73.04, H 14.78. Gef. C 72.83, H 15.11.

und wurde mit der *n*-Amylverbindung durch das Jodmethylat (Schmp. 224°, Mischprobe) und das prachtvoll krystallisierende Pikrat vom Schmp. 100°¹⁰) identifiziert.

Pirylen.

Die Spaltung des Dimethyl-piperidein-Jodmethylats mit Alkali vollzieht sich ganz nach den Angaben von Ladenburg. Beim Arbeiten mit 20 g Jodid und 9 g (2 Mol.) KOH in konzentriert-wäßriger Lösung erhielten wir ein aus Wasser, Trimethylamin und einem leichten Öl bestehendes Destillat, das nach dem Ansäuern, Abheben der öligen Schicht

⁷) J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 52, 2261 [1919].

⁸) K. H. Meyer und H. Hopff, B. 55, 2274 [1922].

⁹) Willstätter und Waser, B. 43, 1182 [1910].

¹⁰) J. v. Braun, A. 382, 20 [1911].

und gutem Trocknen 2 g (rund 50% d. Th.) konstant bei 60° siedenden, reinen Pirylen lieferte.

0.1032 g Sbst.: 0.3424 g CO₂, 0.0876 g H₂O.

C₆H₆. Ber. C 90.91, H 9.09. Gef. C 90.51, H 9.50.

Der Kohlenwasserstoff erinnert im Geruch stark an das Piperylen und ist sehr leicht flüchtig. Er zeigt auch bei längerem Aufbewahren keine Anzeichen einer Polymerisation, wie wir auch durch Bestimmung der Dichte feststellten. Für diese fanden wir $d_4^{19} = 0.7443$, für die Lichtbrechung $n_D^{19} = 1.4505$, woraus sich für die Molekularrefraktion 23.88 berechnet. Der Wert für C₅H₆ $\left[\bar{3} \right]$ (Formel VII) beträgt 25.26, für C₅H₆ $\left[\bar{2} \right]$ mit einem Dreiring nach XI 22.85, nach XII 23.85, für C₅H₆ $\left[\bar{2} \right]$ mit einem Vierring nach IX 23.62¹¹⁾, so daß die optische Untersuchung für das Pirylen nur die Wahl zwischen den Formeln IX und XII läßt. Auf oxydativem Wege ließ sich, wie bereits bemerkt, zwischen den beiden keine Entscheidung herbeiführen: beim Behandeln mit KMnO₄ in soda-alkalischer Lösung, bis keine Entfärbung mehr eintrat, und Abfiltrieren vom Braunstein wurde eine Lösung erhalten, in der sich nur Essigsäure und Oxalsäure nachweisen ließen; beide können gleich gut aus IX wie aus XII entstehen. Daß nur zwei Doppelbindungen vorhanden sind, ließ sich durch das Verhalten gegen Brom und Wasserstoff zeigen. In CS₂ werden in der Kälte 4 Brom-Atome verschluckt; das entstehende Tetrabromid ist ölig und nicht destillierbar. In Holzgeist-Lösung beschränkt sich die Aufnahme von Wasserstoff in Gegenwart von Pd auf genau 4 Atome (z. B. ber. für 1 g Pirylen bei Aufnahme von 2 H 165 ccm, von 4 H 330 ccm, von 6 H 495 ccm, gef. 320 ccm). Den gesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Isolierung bei der sehr großen Flüchtigkeit die Anwendung von außerordentlich viel Ausgangsmaterial erfordert hätte, haben wir nicht zu fassen versucht, zumal es uns fraglich erscheint, ob er auf diesem Wege überhaupt in so großer Reinheit sich wird isolieren lassen, daß die kleinen Unterschiede zwischen Methyl-cyclobutan und 1.2-Dimethyl-cyclopropan sich klar werden erkennen lassen.

α -Brommethyl-*N*-dimethyl-dihydro-isoindoliumbromid (XVI).

Tropft man zu [*o*-Vinyl-benzyl]-dimethyl-amin (XIV), das man mit der mehrfachen Menge Chloroform verdünnt, unter Eiskühlung eine Lösung von Brom (1 Mol.) in Chloroform zu, so bleibt die Flüssigkeit, indem das Halogen momentan verschluckt wird, erst klar, beginnt aber sehr bald, das in der Überschrift genannte Salz in schneeweißer Form abzuscheiden. Nach Zusatz des gesamten Broms läßt man noch kurze Zeit in Eis stehen, saugt ab, wäscht mit Chloroform nach und bekommt die Verbindung sofort rein in fast theoretischer Ausbeute. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 181—182° und löst sich ziemlich leicht in Wasser.

0.1003 g Sbst.: 3.6 ccm N (24°, 766 mm). — 0.1228 g Sbst.: 0.1436 g AgBr.

C₁₁H₁₅NBr₂. Ber. N 4.36, Br 49.79. Gef. N 4.16, Br 49.76.

Leicht löslich in Wasser ist auch das mit AgCl entstehende Chlorid; das zugehörige Pt-Salz fällt als sehr schwer löslicher, gelber, undeutlich krystalliner Niederschlag vom Zers.-Pkt. 198° aus (Ber. Pt 21.93. Gef. Pt 22.09).

¹¹⁾ Unter Berücksichtigung der durch Kumulation, Konjugation und semicyclische Bindung bedingten Exaltationen.

Daß in dem quartären Bromid ein Dihydro-isoindol-Abkömmling vorliegt, d. h., daß in dem primär zweifellos durch Anlagerung von Brom entstehenden Amin XV das zum N δ - und nicht ϵ -ständige Halogen zur intramolekularen Alkylierung dient, konnten wir zunächst, ähnlich wie es Willstätter in der monocyclischen Reihe getan hatte, durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub zeigen. Man erhält, wenn man in der gleichen Weise verfährt, ein unscharf um 150° schmelzendes Produkt, das sich als Gemisch von quartärem Bromid und Jodid erweist und das wir in das weiter unten beschriebene Platinsalz des Chlorids der α -Methyl-*N*-dimethyl-dihydro-isoindolium-Reihe überführten. Die Ausbeute an dem Reduktionsprodukt ist aber auffallend gering, und man gelangt besser zum Ziele, wenn man den Weg über die Methylenverbindung XVII einschlägt.

α -Methylen-*N*-dimethyl-dihydro-isoindoliumchlorid (XVII).

Wenn man das Bromid XVI mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd schüttelt, filtriert, die basische Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisiert und eindampft, so erhält man als Rückstand das in der Überschrift genannte Salz in theoretischer Ausbeute als hygroskopische, meist etwas gefärbte Krystallmasse, die durch Umlösen aus Alkohol-Äther entfärbt werden kann. Schmp. 159°.

0.1046 g Sbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 0.1371 g AgCl.
C₁₁H₁₄NCl. Ber. C 67.52, H 7.16, Cl 18.16. Gef. C 67.34, H 7.46, Cl 18.39.

Charakteristisch ist das in Wasser ziemlich schwer lösliche und daraus gut krystallisierende Goldsalz, das bei 184° schmilzt und sich bei 190° zersetzt (Ber. Au 39.48. Gef. Au 39.74), während das Platinsalz in Wasser sehr leicht löslich ist. Es schmilzt bei 218—219°.

In wäßriger Lösung nimmt das methylen-haltige quartäre Chlorid in Gegenwart von Pd oder Ni sehr leicht 2 Atome Wasserstoff auf. Das durch Eindampfen gewonnene gesättigte Chlorid ist weniger hygroskopisch als die Ausgangsverbindung und schmilzt bei 229°.

0.1622 g Sbst.: 0.3977 g CO₂, 0.1206 g H₂O.
C₁₁H₁₆NCl. Ber. C 66.83, H 8.10. Gef. C 66.89, H 8.32.

Dasselbe Salz konnten wir, ausgehend vom früher auf anderem Wege¹²⁾ dargestellten Bromid der α -Methyl-dihydro-isoindolium-Reihe, gewinnen. Die weitere Identifizierung geschah durch das schön krystallisierende Platinsalz (Schmp. 201°) und Goldsalz (Schmp. 166°; ber. Au 39.36, gef. Au 39.47).

Spaltung des α -Methylen-*N*-dimethyl-dihydro-isoindoliumhydroxyds.

Wird das ungesättigte Chlorid in konzentrierter wäßriger Lösung mit 2 Mol. Ätzkali erhitzt, so beginnt sehr bald die Abscheidung eines dunklen, basischen Öles. Wir fanden es nach einigen Vorversuchen am zweckmäßigsten, nach etwa 1½ Stdn. das zum gelinden Sieden gesteigerte Erhitzen zu unterbrechen, das Öl mit Äther abzutrennen, die alkalische Flüssigkeit wieder zu erhitzen, das neu gebildete Öl nochmals zu entfernen und so fortzufahren, bis keine deutliche Neubildung des Spaltungsproduktes mehr ein-

¹²⁾ J. v. Braun, B. 50, 45 [1917].

trat. Das Reaktionsprodukt, dessen Menge etwa 60% d. Th. beträgt, erleidet im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe eine Zersetzung. Unter 3 mm geht ein kleiner Teil (A) um 100° über, dann steigt die Temperatur schnell, und zwischen 180° und 190° destilliert, einen schwarzen Rückstand zurücklassend, die Hauptmenge als fast farbloses, deutlich basisch riechendes, sehr zähes Öl, von Leim-Konsistenz (B). A, das keinen einheitlichen Siedepunkt besitzt, enthält Sauerstoff (ca. 5%) und ist sehr veränderlich: die hellgelbe Base wird schon nach 1 Stde. dunkelbraun, später schwarz. Es mag sein, daß in ihr der dem Äther XIX entsprechende basische Alkohol vorliegt; eine Acetylengruppe enthält sie nicht.

B besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{28}N_2O$.

0.1192 g Sbst.: 0.3417 g CO_2 , 0.0891 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{22}H_{28}N_2O$. Ber. C 78.57, H 8.33, N 8.33, Mol.-Gew. 336.

Gef. „ 78.20, „ 8.17, „ 8.70, „ 357.

Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu einem leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist löslichen Jodmethylat, das sich in wäßriger Lösung beim Umkrystallisieren zersetzt, aus Methanol aber gut umkrystallisieren läßt. Schmp. 211°.

0.1140 g Sbst.: 0.1930 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1196 g Sbst.: 0.0910 g AgJ
 $C_{24}H_{34}N_2J_2O$. Ber. C 46.44, H 5.48, J 40.97. Gef. C 46.19, H 5.94, J 41.13.

Gegen Phenyl-hydrazin, Semicarbazid, Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung ist die Base indifferent; sie wird auch durch Erwärmen mit Schwefelsäure nicht merklich verändert. Bei der katalytischen Hydrierung findet erst Wasserstoff-Aufnahme statt, dann tritt — wohl infolge Lähmung des Katalysators — Stillstand ein. Nach der Ladenburgschen Methode ließen sich aber dem Produkt 4 Atome H zuführen. Die neue, ca. 10° höher siedende Base ist ebenso zäh, aber fast geruchlos.

0.1053 g Sbst.: 0.2985 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.0956 g Sbst.: 7.2 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{22}H_{32}N_2O$. Ber. C 77.75, H 9.41, N 8.36. Gef. C 77.33, H 10.05, N 8.36.

Das sich leicht bildende Jodmethylat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 188°; im Gemisch mit dem Jodmethylat der nicht reduzierten Base verflüssigt es sich von 160° ab.

168. Rudolf Pummerer und Ludwig Rebmann: Über Carotin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Werden und Wandel der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe im Pflanzenkörper geben dem Chemiker noch manche Rätsel auf. Das Carotin besitzt wegen seiner allgemeinen Verbreitung und seiner biologischen Beziehungen zu den sauerstoff-haltigen Carotinoiden (Xanthophyll usw.) besonders großes Interesse. Wir hatten aber auch vom Kautschuk her Veranlassung, uns mit Carotin zu beschäftigen, teils zur Erprobung analytischer Methoden, die die Zahl der Doppelbindungen erkennen lassen, teils zur Aufklärung der Frage, warum das noch ungesättigtere, farbige Carotin so wenig Ähnlichkeit mit dem Kautschuk in Bezug auf Viscosität, Assoziationsvermögen und dergleichen zeigt. Obwohl unsere Versuche erst in den Anfängen